



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : C08F 279/02, C08L 51/04, C08F 291/02		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/62975</b>
			(43) Date de publication internationale: 9 décembre 1999 (09.12.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/01272 (22) Date de dépôt international: 31 mai 1999 (31.05.99)  (30) Données relatives à la priorité: 98/06940 3 juin 1998 (03.06.98) FR		(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
(71) Déposant ( <i>pour tous les Etats désignés sauf US</i> ): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).  (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant ( <i>US seulement</i> ): BOUTILLIER, Jean-Marc [FR/FR]; 14, rue Michelet, F-64000 Pau (FR).  (74) Mandataire: COLOMBIER, Christian; Elf Stochem S.A., DCRD/DPI, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).			
(54) Title: SHOCK VINYLAROMATIC POLYMER BY POLYMERISATION OF A VINYLAROMATIC MONOMER IN THE PRESENCE OF A STABLE FREE RADICAL AND A POLYMERISATION INITIATOR  (54) Titre: POLYMER VINYLAROMATIQUE CHOC PAR POLYMERISATION D'UN MONOMERE VINYLAROMATIQUE EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET D'UN AMORCEUR DE POLYMERISATION			
(57) Abstract  The invention concerns a method for preparing a composition comprising a vinylaromatic polymer enclosing rubber nodules. The invention is characterised in that it includes a step for polymerising at least one vinylaromatic monomer in the presence of rubber, a polymerisation initiator and a stable free radical, said step being such that $[Fsfr \times (SFR)] : [Famo \times (AMO)]$ ranges from 0.05 to 1, $Fsfr$ and $Famo$ representing the functionality of the stable free radical and the initiator respectively and $(SFR)$ and $(AMO)$ representing the molar quantities of the stable free radical and the initiator respectively. The final composition is particularly resistant to shocks and/or shiny.			
(57) Abrégé  L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de caoutchouc. Le procédé selon l'invention fait intervenir une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence de caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que $[Fsfr \times (SFR)] : [Famo \times (AMO)]$ va de 0,05 à 1, $Fsfr$ et $Famo$ représentant respectivement la fonctionnalité du radical libre stable et de l'amorceur et $(SFR)$ et $(AMO)$ représentant les quantités molaires respectivement de radical libre stable et d'amorceur. La composition finale est particulièrement résistante aux chocs et/ou brillante.			
<b>HISTOGRAMS IN NUMBER AND 2D SURFACE EXAMPLE 1</b> <i>Histogrammes en Nombre et en Surface 2D. exemple 1</i>			

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**POLYMER VINYLAROMATIQUE CHOC**  
**PAR POLYMERISATION D'UN MONOMERE VINYLAROMATIQUE**  
**EN PRESENCE D'UN RADICAL LIBRE STABLE ET**  
**D'UN AMORCEUR DE POLYMERISATION.**

5

L'invention concerne un procédé de préparation d'une composition vinylaromatique choc, c'est-à-dire d'une composition comprenant une matrice de polymère vinylaromatique entourant des nodules de 10 caoutchouc.

La demande de brevet EP 0726280 enseigne qu'il est possible de réaliser un polystyrène choc par polymérisation d'un monomère vinylaromatique en présence d'un polybutadiène et d'un radical libre stable.

15 Le brevet EP 0048389 enseigne qu'il est possible d'obtenir un polystyrène choc dont les nodules se présentent essentiellement sous la forme de capsules, dès lors qu'un copolymère styrène-butadiène est utilisé comme caoutchouc.

20 Le procédé selon l'invention fait intervenir une étape de polymérisation d'au moins un monomère vinylaromatique en présence de caoutchouc, d'un amorceur de polymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que

- si (SFR) représente le nombre de mole de radical libre stable dans le milieu de polymérisation,

25 - si FSFR représente la fonctionnalité du radical libre stable, c'est-à-dire le nombre de sites sur la même molécule de radical libre stable présentant l'état de radical libre stable,

- si (AMO) représente le nombre de mole d'amorceur de polymérisation dans le milieu de polymérisation,

30 - si FAMO représente la fonctionnalité de l'amorceur, c'est-à-dire le nombre de sites présentant l'état de radical libre que chaque molécule d'amorceur est capable de générer, on a la relation :

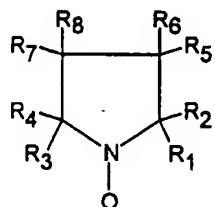
$$0,05 < \frac{FSFR \times (SFR)}{FAMO \times (AMO)} < 1,$$

et de préférence :

$$0,05 < \frac{F_{SFR} \times (SFR)}{F_{AMO} \times (AMO)} < 0,5.$$

5

Comme exemple de radical libre stable dont la fonctionnalité  $F_{SFR}$  est égale à 1, on peut citer une molécule représentée par

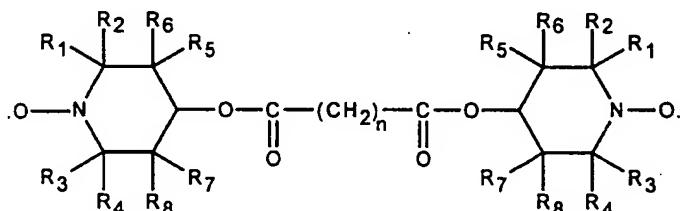


10

dont les groupements R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 et R8 représentent des radicaux alkyle.

Comme exemple de radical libre stable dont la fonctionnalité  $F_{SFR}$  est égale à 2, on peut citer une molécule représentée par :

15

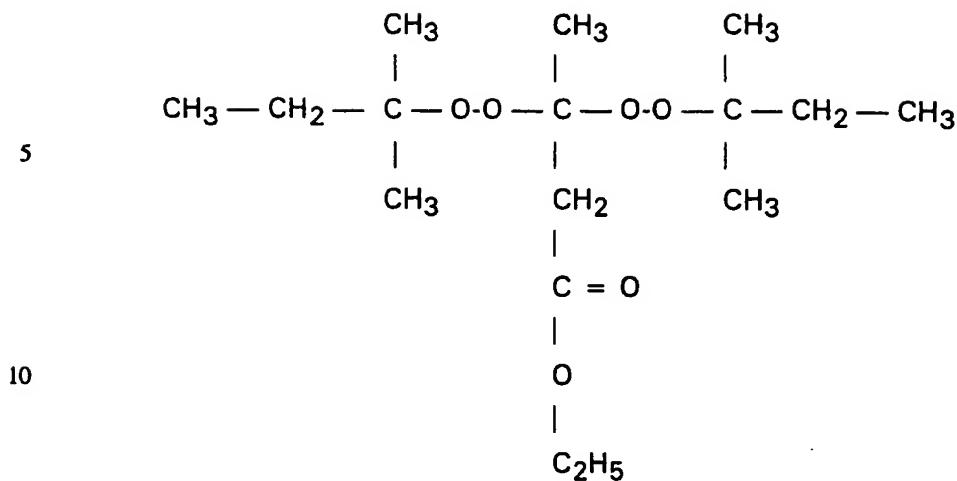


dont les groupements R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8 représentent des radicaux alkyle et n représente un nombre entier non nul.

20

Comme exemple d'amorceur dont la fonctionnalité  $F_{AMO}$  est de 2, on peut citer le peroxyde de dicumyle.

Comme exemple d'amorceur dont la fonctionnalité  $F_{AMO}$  est de 4, on peut citer le 3,3-di(tert-amylperoxy)-butyrate d'éthyle que l'on peut représenter par :



car il contient deux enchaînements — O — O — susceptibles chacun de 15 générer deux sites présentant l'état de radical libre, à savoir — O<sup>•</sup>.

Grâce à l'utilisation d'un rapport [FSFR x (SFR)] / [FAMO x (AMO)] particulier, un domaine de polymérisation est défini à l'intérieur duquel il est possible de contrôler et de choisir la morphologie ainsi que la distribution des tailles de nodules de la composition choc.

20 De plus, le procédé selon l'invention est rapide, malgré l'usage de radical libre stable qui tend généralement à ralentir la polymérisation.

Les morphologies suivantes de nodules de caoutchouc peuvent être obtenues :

- la morphologie de type "salami", ce qui signifie que la particule 25 de caoutchouc contient plusieurs occlusions, généralement sensiblement sphériques, mais non concentriques, de polymère vinylaromatique,

- la morphologie de type "labyrinthe", ce qui signifie que la particule de caoutchouc contient plusieurs occlusions allongées, courbés, généralement non sphériques, généralement dissymétriques, de polymère 30 vinylaromatique,

- la morphologie de type "oignon", ce qui signifie que la particule de caoutchouc est sensiblement sphérique et contient, concentriquement par rapport à elle-même, plusieurs occlusions de polymère vinylaromatique contenues les unes dans les autres,

35 - la morphologie de type "capsule", ce qui signifie que la particule de caoutchouc, généralement sensiblement sphérique, contient une seule occlusion de polymère vinylaromatique.

Les morphologies "salami", "labyrinthe" et "oignon" peuvent être appelées morphologies "multi-occlusions". Elles sont généralement sensiblement plus grosses que les capsules.

Ces morphologies jouent en particulier sur les propriétés choc et la brillance des compositions finales.

Lorsque, pour un taux de caoutchouc donné et un caoutchouc donné, le greffage est plus faible, les nodules se présentent essentiellement sous la forme de salami.

A l'intérieur du domaine de polymérisation ci-dessus défini, il est possible, pour un taux de caoutchouc donné et un caoutchouc donné, d'augmenter la proportion de nodules se présentant sous la forme de labyrinthe, d'oignon ou de capsules, en augmentant le greffage du caoutchouc.

Il est possible d'augmenter encore la proportion de nodules se présentant sous la forme de capsules en augmentant encore le greffage du caoutchouc. Il est possible de favoriser la formation de capsules par rapport aux autres morphologies en utilisant un caoutchouc de plus faible viscosité.

Les avantages de l'invention, en particulier la possibilité d'obtenir une forte proportion de nodules se présentant sous la forme de labyrinthe, oignon ou capsule, voire une morphologie essentiellement sous la forme de capsules, peuvent être obtenus à partir de caoutchouc ne comprenant pas d'unité polymérisé de monomère vinylaromatique et peuvent être obtenues en utilisant un homopolybutadiène comme caoutchouc.

Par greffage du caoutchouc, on entend le greffage du caoutchouc par le monomère vinylaromatique présent dans le milieu de polymérisation.

Le greffage du caoutchouc peut être augmenté en :

- utilisant un amorceur au pouvoir greffant plus élevé,
- 30 - augmentant la température de polymérisation,
- augmentant la quantité d'amorceur.

Le pouvoir greffant de l'amorceur peut être déterminé par des tests comparatifs de routine en analysant la morphologie induite par la nature de l'amorceur. Le pouvoir greffant de l'amorceur est d'autant plus élevé qu'il tend à générer les morphologies suivantes données dans le sens d'une augmentation du pouvoir greffant : salami, puis oignon ou labyrinthe, puis capsule. Des quantités très élevées d'amorceur, par exemple telles que le rapport du produit (AMO) x FAMO sur la quantité

molaire de monomère vinylaromatique, soit supérieur à  $2.10^{-4}$ , voire supérieur à  $4.10^{-4}$ , voire supérieur à  $6.10^{-4}$ , peuvent être introduites. De telles quantités ne sont pas habituelles pour les procédés de polymérisation de monomères vinylaromatique car elles provoquent de 5 forts dégagements de chaleur difficiles à évacuer et pouvant être dangereux. Dans le cadre de la présente invention, la demanderesse a pu constater que des dégagements de chaleur inférieurs à ceux habituellement observés compte tenu des quantités d'amorceur utilisés, étaient générés. Ce phénomène permet l'utilisation de fortes quantités 10 d'amorceur, permettant de ce fait de contrôler à loisir le greffage et la morphologie des particules.

Le procédé selon l'invention permet l'obtention de compositions particulièrement résistantes aux chocs et/ou particulièrement brillantes, avec une vitesse de polymérisation élevée.

15 Le procédé selon l'invention mène à des compositions présentant une fluidité élevée et un point vicat élevé, le cas échéant en combinaison avec une résistance aux chocs élevée.

Pour le cas où l'on recherche une composition dont une propriété essentielle est la résistance aux chocs (ci-après appelée composition 20 "choc"), il est recommandé de chercher des conditions telles que les nodules de caoutchouc présentent à la fois partiellement une morphologie salami et/ou labyrinthe et à la fois partiellement une morphologie oignon et/ou capsule. De plus, il est recommandé de chercher des conditions telles que la distribution des tailles de nodule soit élargie et soit même 25 bimodale. Dans le cadre de la présente invention, lorsqu'une composition comprend au moins partiellement des nodules de type salami et/ou labyrinthe et que les conditions de greffage sont augmentées, on observe une augmentation de la quantité de nodules de type capsule et la brillance de la composition s'en trouve augmentée. Par ailleurs, pour ce type de 30 composition "choc" comprenant des nodules de type salami et/ou labyrinthe, la distribution des tailles de nodule est plus large qu'une compositions provenant du même procédé mais dans lequel aucun radical libre stable n'aurait été introduit. Une telle composition présente une forte résistance aux chocs. Pour ce type de composition "choc", le procédé 35 selon l'invention permet une bonne valorisation du caoutchouc, c'est-à-dire qu'il mène à des compositions présentant une forte résistance aux chocs pour une relativement faible quantité de caoutchouc.

Une telle composition "choc" est de préférence telle que dans une de ses coupes,

- 20 à 60 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 5 0,1 à 1  $\mu\text{m}$ ,
- 5 à 20 % de la surface totale occupée par les particules, correspond à des particules présentant un diamètre équivalent allant de 1 à 1,6  $\mu\text{m}$ ,
- 20 à 75 % de la surface totale occupée par les particules, 10 correspond à des particules présentant un diamètre équivalent supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$ .

Lorsque le greffage des particules est relativement faible, la morphologie des particules, en fonction des domaines de taille des diamètres équivalents est la suivante :

- 15 • 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie salami ou capsule,
- 1 à 1,6  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie salami,
- supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la 20 morphologie salami.

Lorsque le greffage des particules est plus élevé, la morphologie des particules, en fonction des domaines de taille est la suivante :

- 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie capsule ou oignon ou labyrinthe,
- 25 • 1 à 1,6  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie oignon ou labyrinthe,
- supérieur à 1,6  $\mu\text{m}$  : plus de 95 % des particules ont la morphologie labyrinthe,

Les compositions "choc" peuvent notamment servir à la 30 réalisation d'articles moulés par injection dans le domaine de l'audio-vidéo (coffrets de téléviseurs ou de magnétoscopes) ou de la bureautique (coffrets d'ordinateurs, d'imprimantes ou de télécopieurs). Pour ces réalisations, il est nécessaire de pouvoir disposer de compositions présentant à la fois une fluidité élevée (pour faciliter l'injection), une 35 résistance aux chocs élevés et une température vicat élevée (pour améliorer la tenue à chaud, c'est-à-dire limiter les déformations dues à la chaleur). L'invention permet l'obtention de compositions présentant ces combinaisons de propriétés.